

УДК 541.49:538.214

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ 3d-МЕТАЛЛОВ  
С 3-АМИНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРАЗОЛОМ****Л.Г. Лавренова<sup>1</sup>, А.С. Жилин<sup>1</sup>, А.С. Богомяков<sup>2</sup>, Л.А. Шелудякова<sup>1</sup>, А.В. Алексеев<sup>1</sup>,  
С.Ф. Василевский<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск  
E-mail: ludm@niic.nsc.ru<sup>2</sup>Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск<sup>3</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 6 июня 2012 г.

Синтезированы новые комплексы хлоридов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом (L) состава  $ML_2Cl_2$ . Соединения исследованы методами РФА, электронной и ИК спектроскопии, статической магнитной восприимчивости (диапазон температур 2—300 К). Установлено, что в комплексах  $ML_2Cl_2$  (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)) реализуются ферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов металлов. В соединениях  $[CoL_2Cl_2]$  и  $[NiL_2Cl_2]$  наблюдается переход в магнитно-упорядоченное состояние ( $T_c \cong 10—12$  К).

**Ключевые слова:** синтез, комплексы, 3d-металлы, 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол, магнетохимия, электронная и ИК спектроскопия.

Комплексы металлов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами привлекают внимание как соединения, обладающие повышенным откликом на изменение внешних условий. Так, в комплексах 3d-металлов с электронной конфигурацией  $d^4—d^7$  октаэдрического или псевдооктаэдрического строения координационного полиэдра наблюдается спин-кроссовер. Изменение спиновой мультиплетности в данных соединениях происходит при определенной силе поля лигандов под влиянием температуры, давления или света определенной длины волны [1]. В комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II) с лигандами данного класса, имеющих олиго- или полиядерное строение, проявляются обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов металлов антиферромагнитного или ферромагнитного характера.

Необходимым условием для реализации магнитных фазовых переходов являются кооперативные взаимодействия, которые наблюдаются в твердой фазе комплексов. Для получения соединений, которые обладают такими свойствами, необходимо соединить парамагнитные центры мостиками — цепочкой атомов или одним мостиковым атомом или ионом. Эти цепочки (обменные каналы) не должны быть очень длинными, чтобы расстояние между ионами металла было не слишком велико [2—4]. Поиск новых молекулярных ферромагнетиков является важной задачей современной химии. По мнению А.Л. Бучаченко, высказанном в недавно опубликованном обзоре [5], "ферромагнетики принадлежат к числу материалов, составляющих фундамент современной цивилизации". В работах Р.З. Сагдеева и В.И. Овчаренко с соавторами [4] развивается направление синтеза и исследования магнитно-активных комплексов металлов с парамагнитными лигандами. Нами проводится поиск новых комплексов переходных металлов, обладающих магнитной активностью, с диамагнитными полиазотсодержащими лигандами.

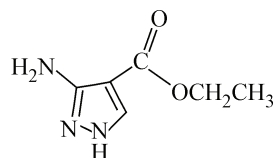
Полиазотсодержащие гетероциклы являются перспективным классом лигандов для синтеза магнитно-активных соединений. В частности, синтезированы и исследованы представительные ряды комплексов  $3d$ -металлов с 1,2,4-триазолами и тетразолами. 1,2,4-Триазол и его производные, не имеющие в боковой цепи способных к координации заместителей, присоединяются к металлу преимущественно по бидентатно-мостиковому типу, благодаря чему образуются олиго- и/или полиядерные соединения [ 6, 7 ]. В комплексах железа(II) с данной группой лигандов наблюдается спин-кроссовер [ 1, 6 ], а в полиядерных комплексах кобальта(II), никеля(II) и меди(II) проявляются обменные взаимодействия [ 2, 7 ]. Наиболее часто эти взаимодействия имеют антиферромагнитный характер. Вместе с тем в ряде соединений, в частности, в комплексах Cu(II) и Ni(II) с незамещенным 1,2,4-триазолом, 4-этил-, 3,5-дифенил-4-амино-, 4-3,4-дихлорфенил-1,2,4-триазолами обнаружены ферромагнитные обменные взаимодействия [ 8—11 ].

Тетразол и его 1-замещенные производные, заместители в которых не имеют донорных атомов, координируются к металлу преимущественно монодентатно. Вследствие этого для получения магнитно-активных соединений в их состав вводятся мостиковые галогенид-ионы [ 12—15 ]. В ряде комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1-замещенными тетразолами, имеющих полимерное слоистое строение, проявляются обменные взаимодействия ферромагнитного характера, а в некоторых из них обнаружено магнитное упорядочение. В частности, синтезированы и исследованы соединения галогенидов Co(II) и Cu(II) общей формулы  $M(1-Rtz)_2NaI_2$  ( $R$  = винил, аллил, этил, гексил, 2-хлорэтил;  $NaI$  =  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) [ 16—21 ]. Все эти комплексы имеют слоистое полимерное строение [ 12, 18—21 ], что является предпосылкой для реализации магнитного фазового перехода [ 2—4 ]. Магнетохимические исследования показали, что в комплексах хлоридов и бромидов меди(II) с данными лигандами при низких температурах наблюдается ферромагнитное упорядочение. В зависимости от галогенид-иона и заместителя в лиганде значения  $T_c$  располагаются в интервале  $\cong 5—12$  К [ 16—18, 21 ]. В работах [ 19, 20 ] было показано, что комплекс  $Co(1\text{-аллилтетразол})_2Cl_2$  является слабым ферромагнетиком. Для этого комплекса обнаружено магнитное упорядочение при высокой температуре,  $T_N = 102$  К. Комплекс обладает спонтанной намагниченностью  $\sigma_S(5\text{ К}) = 710$  Гс  $\cdot$  см<sup>3</sup>  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>.

В недавно опубликованной работе [ 22 ] сообщалось о синтезе и изучении моноядерных комплексов хлоридов Co(II) и Cu(II) с 5-аминотетразолом состава  $M(5-atz)_4Cl_2$ . Комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра, узел  $MN_4Cl_2$ . Кооперативные взаимодействия в твердой фазе соединений проявляются благодаря внутри- и межмолекулярным водородным связям. Данные комплексы обладают сегнетоэлектрическими и слабыми ферромагнитными (ниже 15 К) свойствами.

Пиразолы, имеющие заместители, в которых отсутствуют донорные атомы, координируются к металлу, так же как тетразолы, монодентатно атомом N(2) гетероцикла (в отличие от пиразолат-ионов, которые, подобно 1,2,4-триазолам, координируются по бидентатно-циклическому типу). Таким образом, для получения олиго- и полиядерных соединений металлов с пиразолами необходимо использовать мостиковые атомы или группы атомов. В работе [ 23 ] сообщалось о синтезе и исследовании ди- и тетраядерных комплексов меди(II) с производными пиразола, в которых обнаружены антиферромагнитные обменные взаимодействия.

Представлялось целесообразным продолжить исследования в этом направлении. С этой целью мы синтезировали комплексы хлоридов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом и изучили их магнитные свойства.



3-Амино-4-этоксикарбонилпиразол (L)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов использовали  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квалификации Ч, 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол фирмы Aldrich.

**Синтез  $\text{ML}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ ).** Навеску 0,32 г (2 ммоль) L растворяли при нагревании в 5—7 мл этанола и прибавляли к горячему раствору 1 ммоль соответствующей соли металла (0,24 г  $\text{Co(Ni)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или 0,17 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Образовывались растворы, которые упаривали на 1/3 первоначального объема. При постепенном охлаждении до комнатной температуры из маточных растворов выпадали осадки комплексов  $\text{CoL}_2\text{Cl}_2$  (I) розового цвета,  $\text{NiL}_2\text{Cl}_2$  (II) светло-зеленого цвета,  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$  (III) желто-коричневого цвета. Осадки отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом и высушивали на воздухе. Выход комплексов составлял 80—90 %.

#### Результаты элементного анализа

**I.** Найдено, %: С 32,8, Н 4,4, N 19,1, Со 12,7. Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_4$  вычислено, %: С 32,8, Н 4,1, N 19,1, Со 13,4.

**II.** Найдено, %: С 32,7, Н 4,2, N 19,1, Ni 12,5. Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NiN}_6\text{O}_4$  вычислено, %: С 32,8, Н 4,1, N 19,1, Ni 13,4.

**III.** Найдено, %: С 32,3, Н 4,0, N 18,6, Cu 13,6. Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_4$  вычислено, %: С 32,4, Н 4,1, N 18,9, Cu 14,3.

Элементный анализ комплексов выполняли в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия). Анализ на содержание металлов проводили комплексонометрически после разложения проб комплексов в смеси концентрированных  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2:1) при кипячении.

Рентгендифрактометрическое исследование комплексов было проведено на автоматизированном порошковом дифрактометре Shimadzu XRD7000 ( $R = 200$  мм,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов  $2\theta$  от 3 до  $40^\circ$ , с шагом сканирования углов  $0,03^\circ$  и накоплением в точке 3 с. Образцы были приготовлены путем истирания исходного порошка в агатовой ступке в присутствии гептана и нанесения образовавшейся суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После испарения гептана образец представлял собой сплошной тонкий слой порошка толщиной не более 100 мкм. Рентгенофазовый анализ был выполнен в автоматическом режиме с помощью базы данных порошковых дифракционных эталонов PDF-2 [24].

**Магнитные свойства** соединений измерены на SQUID-магнетометре MPMSXL фирмы Quantum Design в интервале температур 5—300 К и магнитном поле 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости  $\chi$  определены с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент вычисляли по формуле

$$\mu_{\text{эфф}} = \left( \frac{3k}{N_A \beta^2} \cdot \chi T \right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}, \text{ где } N_A, \beta \text{ и } k \text{ — число Авогадро, магнетон Бора и постоянная}$$

Больцмана соответственно.

ИК спектры поглощения снимали на спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 в области  $4000\text{—}100\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и PE. Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы хлоридов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом (L) выделены из этанольных растворов при мольном соотношении  $\text{M:L} = 1:2$  ( $C_M \cong 0,1$  моль/л).

Наличие острых дифракционных пиков на дифрактограммах исследованных образцов указывает на кристалличность полученных соединений. Идентифицировать эти пики методом

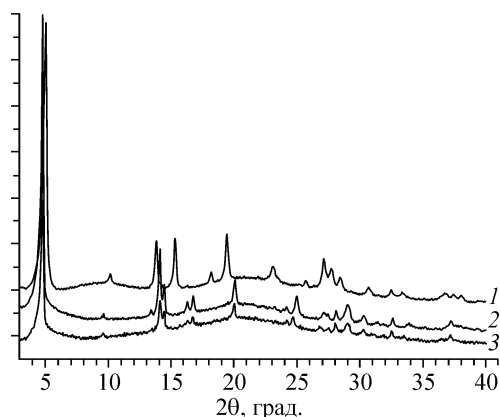


Рис. 1. Вид дифрактограмм:  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$  (1),  $\text{NiL}_2\text{Cl}_2$  (2),  $\text{CoL}_2\text{Cl}_2$  (3)

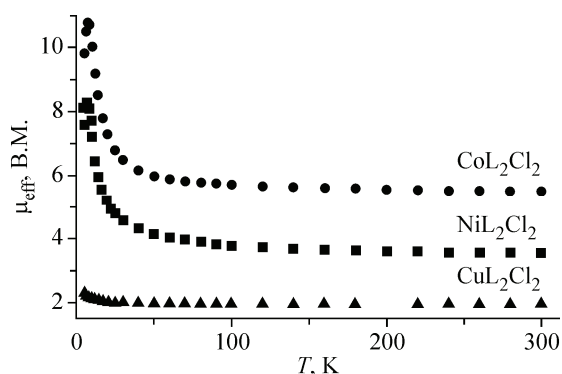


Рис. 2. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов  $\text{ML}_2\text{Cl}_2$

рентгенофазового анализа не удалось. С учетом того, что химический состав исследованных порошков совпадает с ожидаемым, а фаз, относящихся к исходным реагентам, не обнаружено, можно заключить, что мы имеем дело с новыми кристаллическими фазами. Дифрактограммы  $\text{CoL}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NiL}_2\text{Cl}_2$  практически полностью совпадают, что свидетельствует об изоструктурности данных комплексов (рис. 1).

В табл. 1 приведены основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах L и комплексов. Для  $\nu(\text{N—H})$  в спектрах комплексов наблюдается высокочастотный сдвиг по сравнению с лигандом на  $100 \text{ см}^{-1}$ . Одной из причин может быть ослабление водородной связи  $\text{NH}\dots\text{O}$  при комплексообразовании. Положение полос валентных и деформационных колебаний  $\text{NH}_2$ -группы не меняется по сравнению со спектром лиганда, что говорит об отсутствии координации данной группы к металлу.

Анализ спектров лиганда L и комплексов с ним в области валентных колебаний карбонильной группы показывает, что  $\nu(\text{CO})$  смещается в высокочастотную область по сравнению со спектром L на  $30 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что группа CO не координируется к металлу.

В области  $1500\text{—}1560 \text{ см}^{-1}$  проявляются валентно-деформационные колебания кольца ( $R_{\text{кольца}}$ ), чувствительные к координации. В спектре лиганда наблюдаются три полосы, а в спектрах комплексов — одна полоса, которая смещена в высокочастотную область по сравнению со спектром L. Этот факт, а также появление в дальней области спектров всех комплексных соединений новых полос в диапазоне  $235\text{—}276 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям  $\nu(\text{M—N})$ , свидетельствует о координации лиганда L атомом азота пиразольного цикла к металлу.

В области  $168\text{—}201 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются интенсивные полосы поглощения, которые можно отнести к валентным колебаниям  $\text{M—Cl}$ . Их положение позволяет предположить, что оба хлорид-иона являются мостиковыми.

В табл. 2 приведены параметры СДО комплексов  $\text{M(II)}$  с L. Характер спектров и сравнение их

Т а б л и ц а 1

Основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах L и комплексов  $\text{ML}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ )

L	Соединение			Отнесение
	$\text{CoL}_2\text{Cl}_2$	$\text{NiL}_2\text{Cl}_2$	$\text{CuL}_2\text{Cl}_2$	
3480	3477	3474	3466	$\nu(\text{NH}_2)$
3237	3460	3458	3355	
3203	3353	3355	3304	$\nu(\text{NH})$
		3329	3338	
1671	1708	1707	1705	$\nu(\text{C=O})$
	1694	1693		
1620	1625	1623	1625	$\delta(\text{NH}_2)$
1557	1571	1572	1571	$R_{\text{кольца}}$
1521				
1501				
	236	242	235 пл.	$\nu(\text{M—N})$
			262	
			276	
	168	180	201	$\nu(\text{M—Cl}_{\text{мост}})$
122	122	125	121	Колебания решетки
104	103	104	103	
89	89	87	84	

Т а б л и ц а 2

Параметры СДО комплексов  $ML_2Cl_2$   
( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ )

Соединение	Спектр отражения $\lambda_{max}$ , нм	Отнесение полос
$CoL_2Cl_2$	510	${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$
	635	${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$
	1040	${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$
$NiL_2Cl_2$	700	${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$
	1260	${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$
$CuL_2Cl_2$	720	${}^2E \rightarrow {}^2T_2$

с литературными данными [25] приводит к выводу об искаженно-октаэдрическом строении координационных полиэдров всех комплексов.

В СДО  $CoL_2Cl_2$  присутствуют три полосы: 9625, 15 750 и 19 530  $cm^{-1}$ , которые можно отнести к  $d-d$ -переходам  ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ ,  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$  и  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$  соответственно в искаженно-октаэдрическом поле лигандов. В СДО  $NiL_2Cl_2$  содержатся две полосы: 7955 и 14 245  $cm^{-1}$ , относящиеся к  $d-d$ -переходам  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$  и  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  соответственно. В СДО  $CuL_2Cl_2$  присутствует одна полоса 13 890  $cm^{-1}$ , которую можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  в искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение полос  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$  в СДО комплекса  $CoL_2Cl_2$ ,  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  в спектре  $NiL_2Cl_2$  и полосы  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  в спектре  $CuL_2Cl_2$  указывает на то, что в состав

хромофоров всех трех комплексов, наряду с атомами азота, входят хлорид-ионы, лиганды более слабого поля.

Экспериментальные зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  для комплексов I—III представлены на рис. 2. При 300 К величины  $\mu_{эфф}$  для данных комплексов равны 5,51 (I), 3,54 (II) и 1,93 М.Б. (III) соответственно и при понижении температуры до 100 К практически не меняются. При дальнейшем охлаждении  $\mu_{эфф}$  постепенно возрастает, что указывает на наличие ферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами ионов  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Cu(II)$ . Высокотемпературные величины  $\mu_{эфф}$  хорошо согласуются с типичными значениями для комплексов  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Cu(II)$  соответственно [26].

Для комплексов I и II в области низких температур наблюдается нелинейная зависимость намагниченности образцов от величины внешнего магнитного поля (рис. 3). Значения спонтанной намагниченности при 5 К, полученные из анализа полевой зависимости намагниченности с использованием выражения  $\sigma = \sigma_0 + \chi H$ , где  $\chi$  — магнитная восприимчивость образца и  $H$  — величина приложенного магнитного поля, равны 10950 и 7178  $Gc \cdot cm^3/mol$  для  $CoL_2Cl_2$  и  $NiL_2Cl_2$  соответственно. Температуру Кюри для II и III можно оценить как  $T_c \cong 10-12$  К.

Таким образом, проведенные магнетохимические исследования показали, что в комплексах I—III реализуются обменные взаимодействия ферромагнитного характера. Для соединений I и II обнаружен переход в магнитно-упорядоченное состояние, температура Кюри  $T_c \cong 10-12$  К.

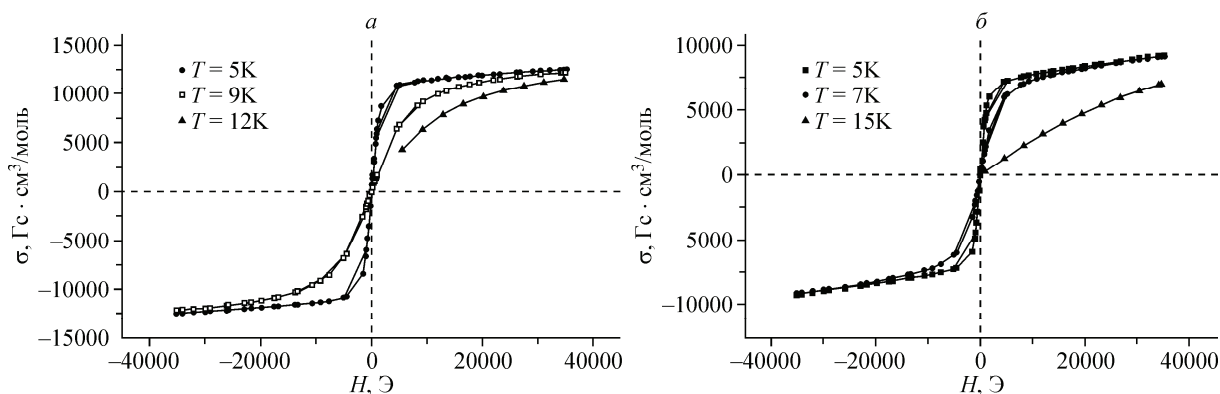


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности  $\sigma_m$  для  $CoL_2Cl_2$  (а) и  $NiL_2Cl_2$  (б)



Авторы благодарят И.В. Юшину за съемку спектров диффузного отражения.

Исследования проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds. I—III* / Eds. P. Gülich, H.A. Goodwin. Topic in Curr. Chem. – Berlin: Springer-Verlag, 2004, **233-235**.
2. *Июие М., Кубо М.* // Coord. Chem. Rev. – 1976. – **21**, N 1. – P. 1 – 27.
3. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. – 1990. – **59**, № 4. – С. 529 – 550.
4. *Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З.* // Успехи химии. – 1999. – **68**. – С. 381 – 400.
5. *Бучаченко А.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 12. – С. 2393 – 2396.
6. *Лавренова Л.Г., Ларионов С.В.* // Координац. химия. – 1998. – **24**, № 6. – С. 403 – 420.
7. *Haasnoot J.G.* // Coord. Chem. Rev. – 2000. – **200-202**. – P. 131 – 185.
8. *Engelfried D.W., Groeneveld W.L., Nap G.M.* // Z. Naturforsch. – 1980. – **A35**. – S. 1382 – 1386.
9. *Vos G., Haasnoot J.G., Verschoor C.C. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 1985. – **105**. – P. 31 – 39.
10. *Бушуев М.Б., Вировец А.В., Наумов Д.Ю. и др.* // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 5. – С. 323 – 335.
11. *Лидер Е.В., Елохина В.Н., Лавренова Л.Г. и др.* // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 1. – С. 39 – 46.
12. *Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Lavrenova L.G., Bikzhanova G.A.* // Acta Crystallogr. – 1995. – **C51**. – P. 1084 – 1087.
13. *Вировец А.В., Байдина И.А., Алексеев В.И. и др.* // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 6. – С. 330 – 336.
14. *Лавренова Л.Г., Богатииков А.Н., Икорский В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1996. – **41**, № 3. – С. 423 – 326.
15. *Ivashkevich D.O., Gaponik P.N., Degtyarik M.M., Lyakhov A.S.* // Acta Crystallogr. – 2002. – **C58**. – P. m288 – m289.
16. *Лавренова Л.Г., Богатииков А.Н., Шелудякова Л.А. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 5. – С. 1220 – 1225.
17. *Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Ларионов С.В. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1993. – **38**, № 9. – С. 1517 – 1518.
18. *Stassen A.F., Kooijman H., Spek A.L. et al.* // Inorg. Chem. – 2002. – **41**. – P. 6468 – 6473.
19. *Шведенков Ю.Г., Вировец А.В., Лавренова Л.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 6. – С. 1281 – 1285.
20. *Shvedenkov Y.G., Ikoriskii V.N., Lavrenova L.G.* // J. Phys. IV France. – 2004. – **114**. – P. 649 – 650.
21. *Shvedenkov Y., Bushuev M.B., Romanenko G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – P. 1678 – 1682.
22. *Zhao F.-H., Che Y.-X., Zheng J.-M.* // Inorg. Chem. – 2012. – **51**. – P. 4862 – 4868.
23. *Keij F.S., Haasnoot J.G., Oosterling A.J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 1991. – **181** – P. 185 – 193.
24. *Международная электронная база порошковых рентгенографических данных PDF. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2010.* // International Centre for Diffraction Data. – USA, 2010.
25. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. – М.: Мир, 1987.
26. *Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* Современная магнетохимия. – Санкт-Петербург: Наука, 1994.